

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-286494

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号  
 C 0 7 F 7/28  
 C 2 3 C 16/40  
 H 0 1 B 3/00  
 3/12 3 0 3

F I  
 C 0 7 F 7/28 B  
 C 2 3 C 16/40  
 H 0 1 B 3/00 F  
 3/12 3 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平10-59581

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月11日

(31) 優先権主張番号 特願平10-27241

(32) 優先日 平10(1998) 2月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-27243

(32) 優先日 平10(1998) 2月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町 1丁目 5番 1号

(72) 発明者 齋 篤

埼玉県大宮市北袋町 1丁目 297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 橋 泰伺

埼玉県大宮市北袋町 1丁目 297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 内田 寛人

埼玉県大宮市北袋町 1丁目 297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一

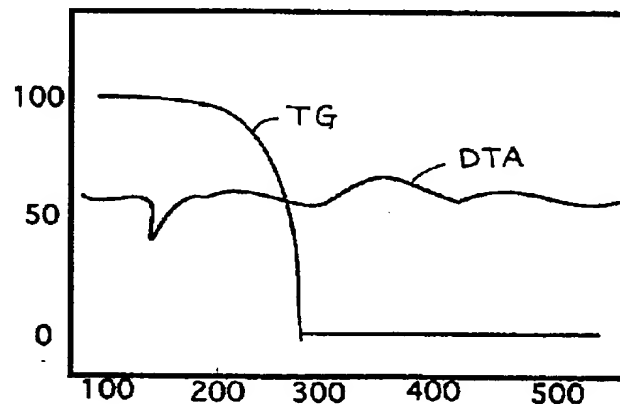
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 MOCVDに適した新規有機チタン化合物

## (57) 【要約】

【課題】 有機溶媒中における溶解度が高く、溶液状態で安定であって、低温で安定に気化し、気化状態で安定で、MOCVD法の原料として用いた場合に、固体原料供給法と液体原料供給法のいずれでも、低温から高温にかけての広い温度範囲で段差被覆性に優れた、組成制御の容易な誘電体薄膜を、非常に大きな成膜速度で形成することができる、有機チタン化合物を提供する。

【解決手段】 ビス (ジピバロイルメタナト) -ジイソプロトキシチタンまたはビス (ジピバロイルメタナト) -ジイソ (2,2-ジメチル-1-プロポキシ) チタンを、そのまま、または有機溶媒 (例、テトラヒドロフラン) に溶解させて、MOCVD法の原料として使用すると、成膜時間および溶液濃度 (液体供給法) に比例した膜厚で、微細組織の誘電体薄膜が形成される。



BEST AVAILABLE COPY

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 一般式： $Ti(DPM)_2(OR)_2$ で示され、DPMはジピバロイルメタンを意味し、Rはイソブチル基またはネオペンチル基である、新規有機チタン化合物。

**【請求項2】** 請求項1の有機チタン化合物を有機溶媒に溶解した溶液からなる、MOCVD用原料溶液。

**【請求項3】** 有機溶媒が、環式もしくは非環式アルカン、環式もしくは非環式モノもしくはジエーテル、アルコキシアルコール、ジオール、エステル、ならびに置換もしくは非置換ピリジンよりなる群から選ばれた1種または2種以上である、請求項1または2記載の原料溶液。

**【請求項4】** 有機溶媒が炭素数5～8の環式もしくは非環式アルカン、ジオキサン、炭素数3～12の非環式ジエーテル、非置換もしくは低級アルキル置換テトラヒドロフラン、炭素数5～12のモノもしくはジ分岐アルキルエーテル、炭素数3～12のアルコキシアルコール、炭素数2～4のジオール、アルキル基の炭素数が1～5の酢酸またはアセト酢酸アルキルエステル、ならびにピリジンおよび低級アルキル置換ピリジンよりなる群から選ばれた1種または2種以上である、請求項3記載の原料溶液。

**【請求項5】** 有機溶媒がモノもしくはジメチル置換テトラヒドロフランである、請求項4記載の原料溶液。

**【請求項6】** Ti供給源として請求項2ないし5のいずれか1項に記載の原料溶液を使用することを特徴とする、MOCVDによるチタン酸塩系薄膜の形成方法。

**【請求項7】** 請求項6記載の方法により基板上に成膜されたチタン酸系薄膜。

**【請求項8】** 請求項6記載の方法により基板上に成膜されたチタン酸バリウムストロンチウム薄膜。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、Tiを含む金属酸化物の薄膜を、有機金属化学蒸着(MOCVD)法により形成する際のTi原料として有用な、新規有機チタン化合物と、この化合物を含有するMOCVD法用の原料溶液およびこの原料溶液を用いたチタン酸系誘電体薄膜の成膜方法に関する。Tiを含む金属酸化物の薄膜は、誘電体薄膜として有用である他、半導体膜、光学薄膜、表面強化膜、薄膜触媒等としても利用可能である。

**【0002】**

**【従来の技術】** DRAMの集積度が急ピッチで増大するにつれて、キャパシタとして用いられる誘電体薄膜は、従来の $SiO_2$ では対応が難しくなりつつあり、より誘電率の高い複合酸化物系の誘電体材料の使用が検討されている。かかる誘電体材料の例としては、チタン酸鉛(P T)、チタン酸ジルコン酸鉛(P Z T)、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛(P L Z T)、チタン酸ストロンチウ

ム(S T)、チタン酸バリウム(B T)、チタン酸バリウムストロンチウム(B S T)などのチタンを含有する複合酸化物が挙げられる。中でも、誘電特性の点からはB S Tが最も優れている。

**【0003】** このような複合酸化物系誘電体膜薄膜については、金属アルコキシド原料を用いてスピンコートで基板上に成膜するゾルゲル法がこれまで盛んに研究されてきた。ゾルゲル法は、塗布された金属成分が気化せずに全量が膜となるため、膜の組成制御は容易である。しかし、DRAMのキャパシタ用電極は段差があり、集積度が高くなるほど段差が大きくなり、かつ複雑になるので、スピンコート法では基板となる電極上に均一に誘電体薄膜を形成することが難しい。

**【0004】** そのため、ここ数年は、デバイスの高集積化を見越して、段差被覆性(=ステップカバレッジ性、段差のある複雑形状の表面への付き回り性)に優れたMOCVD法による誘電体薄膜の成膜研究が活発化してきた。原料の有機金属化合物としては、ジピバロイルメタン(DPM)などの $\beta$ -ジケトン化合物を配位子とする有機金属錯体や金属アルコキシドが一般に使用される。Ti、Zr、Taなどの金属の原料にはアルコキシドと $\beta$ -ジケトン錯体の両方が使用され、SrやBaの原料としては主に $\beta$ -ジケトン錯体を使用される。

**【0005】** MOCVD法は、金属原料を減圧下に加熱して気化させ、その蒸気を成膜室に輸送し、これを基板上で熱分解させ、生成した金属酸化物を基板上に付着させる方法である。上述したような複合酸化物型の薄膜の場合、原料の有機金属化合物を2種類以上使用する必要があり、化合物ごとに気化性が異なるので、成膜室への原料化合物の供給量の制御、即ち、膜組成の制御がMOCVD法では非常に重要となる。

**【0006】** MOCVD法による誘電体薄膜の形成において、当初は、原料の有機金属化合物をそのまま加熱して気化させ、発生した蒸気を成膜室に送って成膜させていた。しかし、原料の有機金属化合物、特にMOCVD法に推奨されているDPM錯体は、安定性や気化性が悪く、使用中に気化性が低下したり、或いは気化性を高めるために加熱温度を上げると、原料化合物の蒸気が成膜室に達する前に熱分解することがある。そのため、原料を成膜室に安定して輸送することが困難であり、高価な原料が1回の成膜ごとに使い捨てになり、また膜の組成制御が困難で、良好な誘電特性を持つ薄膜を安定して成膜できないという問題があった。

**【0007】** この点を解決するため、原料の有機金属化合物を有機溶媒に溶解した原料溶液を液体状態で成膜室の前に配置した気化室に供給し、この気化室で気化した蒸気を成膜室に送って成膜を行う液体原料供給法が開発された。溶液状態であると特にDPM錯体が安定であるため、原料を繰り返して使用することが可能になり、また気化のための加熱温度も下がるため、成膜室に達する

前での熱分解を避けることができ、膜の組成制御性が向上すると言われている。

【0008】MOCVD原料となる有機チタン化合物として、特開平5-271253号公報には、ビス（ジピバロイルメタナト）ージアルコキシチタン錯体  $[\text{Ti}(\text{DPM})_2(\text{OR})_2]$ 、Rは低級アルキル基が一般的に開示されているが、具体的な実施例としてはRがイソプロピル基であるビス（ジピバロイルメタナト）ージイソプロポキシチタン  $[\text{Ti}(\text{DPM})_2(\text{O-i-Pr})_2]$  が示されているだけである。また、特開平9-40683号公報には、液体原料供給法に適した有機チタン化合物として、ビス（ジピバロイルメタナト）ージtert-ブトキシチタン  $[\text{Ti}(\text{DPM})_2(\text{O-t-Bu})_2]$  が開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、液体原料供給法では、有機溶媒中の原料有機金属化合物の溶解度が低いと、低濃度の溶液を使用せざるをえないため、成膜速度が著しく低下し、成膜の非効率化を招く。また、飽和濃度に近い濃度で使用すると、液体状態で供給中に溶媒の蒸発等により飽和濃度を超えてしまい、原料化合物の沈殿が起こって、原料溶液濃度が変化し、得られる膜の組成が変動し、膜の組成制御が困難となる。さらに、原料の有機金属化合物によっては、溶液状態で他の原料有機金属化合物および／または溶媒と反応性があり、気化性が低下して、やはり膜の組成制御が困難になることがある。原料の気化性が低下すると、膜の組成制御が困難となるだけでなく、気化器内部での残留物や、配管・ノズル内の付着物が増加し、詰まりも起こり易くなる。

【0010】従って、原料有機金属化合物としては、有機溶媒中における溶解度が高く、かつ安定に気化し、気化状態で安定で、気化の前後に他の原料や溶媒と反応しないことが求められる。また、低温で気化し、低温から高温にかけての広い温度範囲で段差被覆性に優れた薄膜を形成できることもMOCVD法による成膜にとって重要である。

【0011】BST薄膜を形成する場合、バリウムおよびストロンチウムの原料としては、他に適切な化合物が見当たらないという理由で、DPM錯体、即ち、 $\text{Ba}(\text{DPM})_2$  および  $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ 、またはそれらの付加物が専ら使用されている。一方、チタン原料としては、従来よりチタンアルコキシドやチタンDPM錯体を使用することが行われてきたが、成膜特性がなお不十分であった。特に、MOCVD法でBST薄膜を形成する場合、Tiが被覆時の核となることが知られている。従って、Tiの析出が遅いと、BaやSrも析出も遅くなるため、チタン原料化合物はBSTの成膜速度への影響が大きい。

【0012】例えば、従来のチタン原料のうち、チタンアルコキシド類（例、チタンイソプロポキシド）は、 $\text{Ba}(\text{DPM})_2$  や  $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  と反応性があるので、気化特性が著しく劣化するという問題がある。DPM錯体である  $\text{TiO}(\text{DP}$

$\text{M})_2$  は、二～三量体で存在する傾向があるため、気化性が低いという問題がある。

【0013】また、前述したように、チタンアルコキシドDPM錯体を使用することも知られている。これまで提案されたこの種の錯体のうち、アルコキシ基がイソプロピルである  $[\text{Ti}(\text{DPM})_2(\text{O-i-Pr})_2]$  は、気化温度が低いという利点はあるが、やはり多量体化し易く、それにより気化特性が劣化し、成膜速度が著しく遅くなるという問題がある。アルコキシ基がn-ブトキシ基である  $[\text{Ti}(\text{DPM})_2(\text{O-n-Bu})_2]$  もこれと同じ問題がある。アルコキシ基がt-ブトキシ基である  $[\text{Ti}(\text{DPM})_2(\text{O-t-Bu})_2]$  は、溶液中での  $\text{Ba}(\text{DPM})_2$  や  $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  との反応性は低いが、有機溶媒中の溶解度が低いいため成膜速度がやはり遅くなる。

【0014】本発明は、有機溶媒中における溶解度が高く、低温で安定に気化し、かつ気化状態で安定であつて、MOCVD法の原料として用いた場合に、固体原料供給法と液体原料供給法のいずれでも、低温から高温にかけての広い温度範囲で段差被覆性に優れた、組成制御の容易な誘電体薄膜を、非常に大きな成膜速度で形成することができる、有機チタン化合物を提供することを課題とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、アルコキシ基がイソブトキシ基か、またはまたはネオペンチルオキシ基（＝2,2-ジメチルプロポキシ基）であるチタンアルコキシドDPM錯体により、上記課題が解決されることを見出した。このチタン化合物は、一般式： $\text{Ti}(\text{DPM})_2(\text{OR})_2$  で示され、DPMはジピバロイルメタンを意味し、Rはイソブチル基またはネオペンチル基（＝2,2-ジメチルプロピル基）である、新規有機チタン化合物である。

【0016】また、本発明によれば、この有機チタン化合物を有機溶媒に溶解してなるMOCVD用原料溶液およびこの原料溶液をTi供給源とするMOCVD法によるチタン酸系誘電体薄膜の成膜方法も提供される。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明に係る一般式： $\text{Ti}(\text{DPM})_2(\text{OR})_2$  で示され、DPMおよびRが上記の通りである新規有機チタン化合物は、次の2つの化合物を包含する。

- ①ビス（ジピバロイルメタナト）ージイソブトキシチタン、
- ②ビス（ジピバロイルメタナト）ージ（2,2-ジメチル-1-プロポキシ）チタン。

【0018】なお、以下ではこれらの化合物について次の略号を使用することがある。

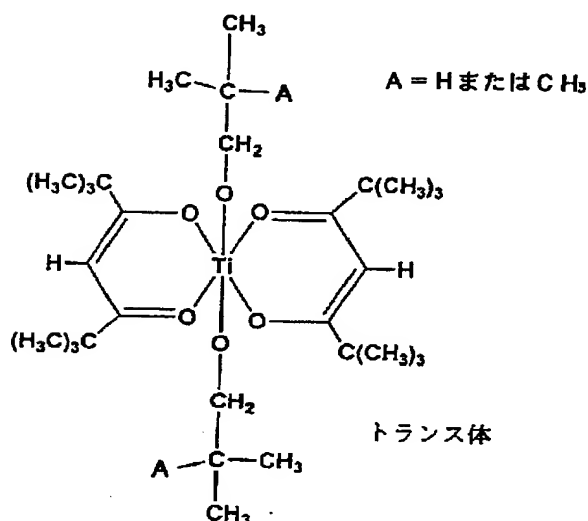
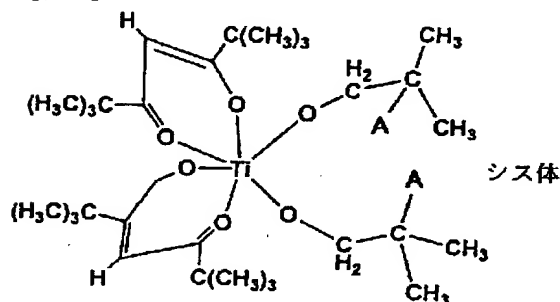
- ①の化合物： $\text{Ti}(\text{DPM})_2(\text{O-i-Pr})_2$ 、
- ②の化合物： $\text{Ti}(\text{DPM})_2(\text{O-DMP})_2$ （DMP＝ジメチルプロピル）。

【0019】本発明に係る  $\text{Ti}(\text{DPM})_2(\text{O-i-Pr})_2$  および  $\text{Ti}$

(DPM)<sub>2</sub>(O-DMP)<sub>2</sub>の2種類の有機チタン化合物は、いずれも次の構造式で示されるシス体とトランス体の混合物である。シス体とトランス体は、沸点と融点がいずれも互いに近いため、分離が困難である。従って、シス体とトランス体の混合物としてビス(ジピバロイルメタナト)ージイソプロトキシチタンが単離される。

【0020】

【化1】



【0021】上記式中、AはHまたはCH<sub>3</sub>である。具体的には、①の化合物、即ち、ビス(ジピバロイルメタナト)ージイソプロトキシチタンまたはTi(DPM)<sub>2</sub>(O-i-Pr)<sub>2</sub>では、A=Hであり、②の化合物、即ち、ビス(ジピバロイルメタナト)ージ(2,2-ジメチル-1-プロポキシ)チタンまたはTi(DPM)<sub>2</sub>(O-i-Pr)<sub>2</sub>では、A=CH<sub>3</sub>である。

【0022】この有機チタン化合物は、一般式：Ti(OR)<sub>4</sub>(Rは上記と同じ)で示される、対応するテトラアルコキシチタン[即ち、①の化合物の場合はテトライソプロトキシチタン、②の化合物の場合はテトラ(2,2-ジメチル-1-プロポキシ)チタン(=テトラネオペントキシチタン)]に、適当な溶媒中でジピバロイルメタン(=2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン)を反応させることにより直接製造することも可能である。しかし、出発化合物のテトラアルコキシチタンが工業製品として市販されていないので、入手の容易な市販

品から出発する場合には次のような方法で製造することができる。

【0023】出発化合物としては、例えば、テトライソプロポキシチタンを使用する。この出発化合物を、適当な溶媒に溶解させる。溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素などが適当である。

【0024】得られた溶液に、一般式：ROH(Rは上記と同じ意味)で示されるアルコール[即ち、①の化合物の場合は2-メチル-1-プロパノール(=イソブチルアルコール)、②の化合物の場合は2,2-ジメチル-1-プロパノール(=ネオペンチルアルコール)]を、出発化合物の2倍モル量だけ添加する。反応液を、出発化合物中のアルコキシ基に対応するアルコール(即ち、イソプロパノール)の沸点近くまたはそれより高温に加熱して、出発化合物の4個のイソプロポキシ基のうちの2個がRO基で置換されたジイソプロポキシジイソプロトキシチタンまたはジイソプロピルジネオペンチルオキシチタンを得る。アルコール(ROH)の添加量を増大させて、イソプロポキシ基の置換数を増大させてもよいが、2個だけ置換すれば十分であるので、コスト高になる。

【0025】その後、反応液を室温に戻し、出発化合物の2倍モルのジピバロイルメタンを添加すると、反応性の高いイソプロポキシ基が優先的に脱離して、Tiにジピバロイルメタンが結合し、目的とするビス(ジピバロイルメタナト)ージイソプロトキシチタンまたはビス(ジピバロイルメタナト)ージ(2,2-ジメチル-1-プロポキシ)チタンが生成する。生成物は、反応液を濃縮して結晶を得ることにより単離できる。この濃縮過程で、残留する水分やOH基が生成物から除去される。どちらの化合物の場合も、この方法では、一般に、シス体を主成分とし、少量のトランス体を含む、シス-トランスの異性体混合物が得られる。

【0026】水分の除去は、生成物の貯蔵安定性を向上する効果がある。また、BSTのSrおよびBa原料であるSr(DPM)<sub>2</sub>やBa(DPM)<sub>2</sub>はOH基との反応性が高く、この反応が起こるとこれらの原料の気化特性が劣化し、気化器内部での残留物の増加、配管やノズル内の付着物の増加、膜の組成制御が困難といった問題が起こるが、濃縮によりOH基を除去することで、BST膜の成膜時にこれらの問題を避けることができる。

【0027】必要であれば、得られた結晶を、再結晶等の手法で精製する。濃縮および精製後に得られたビス(ジピバロイルメタナト)ージイソプロトキシチタンまたはビス(ジピバロイルメタナト)ージ(2,2-ジメチル-1-プロポキシ)チタンの結晶は、OH基含有量が0.1重量%以下、残留塩素含有量が5ppm以下であることが好ましい。

【0028】本発明に係るビス(ジピバロイルメタナ

ト)ージイソプトキシチタンおよびビス(ジピバロイルメタナト)ージー(2,2-ジメチル-1-プロポキシ)チタンはいずれも、単量体として存在し、有機溶媒中における溶解度が高く、低温で安定に気化し、かつ溶液中および気化状態で安定であるため、Sr原料やBa原料と反応しにくい。そのため、固体原料供給法と液体原料供給法のいずれでもMOCVD膜の形成に利用でき、膜の組成制御が容易である。また、液体原料供給法では、高濃度の溶液を利用できる上、実施例に示す熱重量曲線からわかるように、熱分解がすばやく完全に起こるため、成膜速度が著しく速くなる。

【0029】得られた誘電体薄膜は、低温から高温までの広い範囲で優れた段差被覆性を示す。さらに、安定に気化し、気化後も安定であるため、MOCVD法により形成された誘電体薄膜の膜厚は、成膜時間にほぼ正比例して変化する。さらに、液体原料供給法の場合には、溶解度が高く、かつ溶液状態で安定であるため、溶液からの原料の析出等による濃度変化が起こらないため、誘電体薄膜の膜厚は溶液濃度濃度にもほぼ正比例して変化する。従って、成膜時間と、液体原料供給法の場合には溶液濃度とによって、膜厚を容易に制御することができる。

【0030】成膜速度が速く、かつ濃度にはほぼ正比例するため、例えば5分という短い成膜時間でも、溶液濃度を高くすることによって、数千ナノメートルという大きな膜厚の誘電体薄膜を形成することができ、成膜時間を20分以上にすると、1万ナノメートル(=10 $\mu$ m)を超えるような厚みを持つ誘電体薄膜を得ることができる。即ち、膜厚と組成が制御された誘電体薄膜を、従来より著しく短い成膜時間で形成することが可能になる。

【0031】MOCVD法による成膜は、従来より公知の方法に従って実施すればよい。例えば、固体原料供給法の場合には、気化室内で加熱された原料化合物から気化した蒸気をキャリアーガスにより成膜室に送ればよい。

【0032】液体原料供給法では、原料の有機金属化合物を有機溶媒に溶解して使用する。即ち、この場合には、本発明にかかるチタン原料であるビス(ジピバロイルメタナト)ージイソプトキシチタンまたはビス(ジピバロイルメタナト)ージー(2,2-ジメチル-1-プロポキシ)チタンを有機溶媒に溶解した原料溶液を使用する。例えば、BST薄膜を形成する場合、この原料溶液は、SrおよびBaの各原料化合物をさらに含有していてもよく、或いはSrおよびBa原料化合物はそれぞれ別々に溶媒に溶解させて用いることもできる。

【0033】原料化合物を別々に溶解させる場合には、使用する有機溶媒は全部同じものでも、全部もしくは一部が異なるものでもよい。原料化合物を全て同じ溶媒に溶解させて一つの原料溶液にする場合には、溶液中の各原料化合物の濃度は、これから所定組成の薄膜が形成さ

れるように選択する。本発明に係るチタン錯体は、誘電体薄膜の他の原料[例、Sr(DPM)<sub>2</sub>、Ba(DPM)<sub>2</sub>]との反応性が低いので、形成された誘電体薄膜の金属組成比は溶液中における原料化合物の金属組成比と実質的に同一になる傾向があるので、膜組成の制御が容易である。

【0034】液体原料供給法に用いる有機溶媒は特に制限されるものではないが、環式もしくは非環式アルカン、環式もしくは非環式モノもしくはジエーテル、アルコキシアルコール、ジオール、エステル、ならびに置換もしくは非置換ピリジンよりなる群から選ばれた1種または2種以上を用いることが好ましい。

【0035】アルカンは、反応性が低く、共沸蒸気圧が高いので、例えば、Sr(DPM)<sub>2</sub>を溶解させた場合でも、溶媒が配位せずに、この化合物の状態のままで溶解させることができる。そのため、有機金属化合物を成膜室の前で熱分解させることなく、溶液を安定に気化させることができる。

【0036】一方、残りの環式もしくは非環式モノもしくはジエーテル、アルコキシアルコール、ジオール、エステル、ならびに置換もしくは非置換ピリジンは、いずれも極性溶媒であり、エステル以外の極性溶媒は有機金属錯体に対しては溶媒和により錯体に配位することになる。エステル系溶媒は極性は低いが、比較的粘度が高いため、安定して有機金属化合物を溶解させておくことができる。これらの極性溶媒のうち、環式モノエーテルであるテトラヒドロフラン(THF)は反応性が高いが、本発明の有機チタン化合物は化学的に安定であるため、溶媒がTHFであっても、THFとの反応による気化特性の劣化は起こらない。

【0037】環式もしくは非環式アルカン溶媒としては、炭素数5~8のものが好ましい。具体例としては、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタンなどの直鎖アルカンおよびイソペンタン、イソオクタン等の分岐アルカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカンが挙げられる。

【0038】好ましい非環式ジエーテル(即ち、ジアルコキシアルカン)は、沸点を考慮すると、炭素数が3~12のジメトキシ低級アルカンおよびジエトキシ低級アルカンであり、炭素数10以下のものがより好ましい。具体例としては、ジメトキシメタン、1,1-ジメトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、1,1-ジエトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、3,4-ジメトキシ-2,2-ジメチルブタン、3,4-ジメトキシ-2,2-ジエチルブタン、2,3-ジメトキシ-1,1-ジメチルプロパン、2,3-ジメトキシ-1,1-ジエチルプロパン、1,2-ジメトキシヘキサン、1,2-ジエトキシヘキサン、1,2-ジメトキシブタン、1,2-ジエトキシブタン、1,2-ジメトキシプロパン、1,2-ジエトキシプロパンなどが挙げられる。好ましい環式ジエーテルはジオキサンであ

る。

【0039】非環式モノエーテルは、通常はジアルキルエーテルであり、2つのアルキル基はそれぞれ炭素数1～6の範囲が好ましい。2つのアルキル基が両方とも直鎖アルキルであるモノエーテル（代表例はジエチルエーテル）も使用できるが、好ましいのは一方または両方のアルキルが分岐アルキル基であるモノエーテルである。そのようかエーテルの例にジイソブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、イソブチルメチルエーテルおよびイソブチルエチルエーテルがある。

【0040】環式モノエーテルの例は、非置換のテトラヒドロフラン（THF）および低級アルキル置換テトラヒドロフランである。低級アルキル置換テトラヒドロフランとしては、モノまたはジメチル置換テトラヒドロフランが好ましく、その具体例には2-メチルテトラヒドロフラン（2-メチルTHF）、3-メチルテトラヒドロフラン（3-メチルTHF）および2,5-ジメチルテトラヒドロフラン（2,5-ジメチルTHF）がある。

【0041】アルコキシアルコールは炭素数が3～12のものが好ましく、より好ましくは炭素数8以下のものである。具体例としては、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノールなどが挙げられる。

【0042】ジオールは炭素数2～4のものが好ましく、特にプロピレングリコールが好ましい。エステルは、アルキル基の炭素数が1ないし5の酢酸もしくはアセト酢酸アルキルエステルが好ましい。具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、アセト酢酸メチルおよびアセト酢酸エチルが挙げられる。

【0043】置換もしくは非置換ピリジンとしては、ピリジンおよび低級アルキル置換ピリジンが好ましい。低級アルキル置換ピリジンの好ましい具体例は、2,5-メチルピリジンおよび2,6-メチルピリジンである。

【0044】これらの溶媒は、1種類のみを単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。特に好ましい溶媒は、モノまたはジメチル置換テトラヒドロフラン、例えば、2-メチルTHF、3-メチルTHFおよび2,5-ジメチルTHFである。混合溶媒の場合、好ましいのは、非極性溶媒であるアルカン（＝非環式飽和炭化水素）と、1種または2種以上の極性溶媒との組合わせである。

【0045】原料溶液は、原料容器から直接気化させることもできるが、溶液を加熱された気化室に送給し、ここで原料溶液を瞬時に気化させ、蒸気を成膜室に送る方法の方が好ましい。各原料化合物を別々の溶液にした場合には、気化室の前に配置した混合室に各原料溶液を送給して、得られた混合溶液を気化室に液体状態で送給することが好ましい。液体原料の送給は、例えば、窒素、

ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスからなるキャリアーガスで圧送することにより実施できる。流量は適当な液体流量制御装置により制御すればよい。

【0046】原料溶液の濃度は特に制限されないが、本発明に係る有機チタン化合物では、一般に0.05M～3.0Mの範囲内が好ましく、より好ましくは0.1M～2.0Mである。この有機チタン化合物の溶解度が高いため、1Mを超えるような高濃度の溶液を調製することができ、後述するように著しく高い成膜速度が得られるようになる。

【0047】好ましい成膜条件は、基板温度が400～650℃、成膜圧力が5～20 Torrである。原料溶液の供給量は0.05～0.5 cc/minの範囲が好ましい。原料の気化は、固体と溶液のいずれの場合もキャリアーガスを利用して行うことが好ましく、本発明の有機チタン化合物の場合、気化温度は160℃以下、特に120～140℃の温度とすることが好ましい。キャリアーガスとしては、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを使用することが好ましい。キャリアーガスの流量は300～700 ccmの範囲内が好ましい。成膜室には、反応ガスとして酸素ガスまたは酸素含有ガスを供給する。酸素ガスの場合で、その供給量は500～2000 ccmの範囲内とするのがよい。成膜時間は、所定の厚みの誘電体薄膜が形成されるように決定すればよいが、通常は1分以下から数分と従来より著しく短くてすむ。これらの条件は、場合により上記の範囲外に設定してもよい。

【0048】本発明の有機チタン化合物を用いてMOCVD法により作製された誘電体薄膜は、DRAMのキャパシタとして有用である。本発明の有機チタン化合物を使用すると、広い温度および溶液濃度範囲にわたって、短い成膜時間で段差被覆性に優れた誘電体薄膜を形成することができる。

【0049】本発明において、段差被覆性は、図1に示すように、1μm立方（即ち、縦横各1μm、深さ1μm）の凹部を設けた基板に薄膜を形成した時の、基板平面上の膜厚aに対する凹部内部膜厚bの比（b/a）として規定する。この値が1に近いほど、段差被覆性が良好であり、理想的にはb/a値は1である。この時の薄膜厚みは15～30 nmの範囲内が適当である。

【0050】また、本発明の有機チタン化合物から形成された誘電体薄膜は、DRAMのキャパシタ膜として有用であるが、それ以外にも、例えば誘電体フィルターとして圧電共振子や赤外線センサーなどに利用することもできる。さらに、本発明の有機チタン化合物は、半導体膜、光学薄膜、表面強化膜、薄膜触媒等の形成にも利用可能である。

【0051】

【実施例】（実施例1）テトライソプロポキシチタン290 g（1 mol）を500 Lのベンゼンに溶解させ、得られた溶液に2-メチルー1-プロパノール144 g（2 mol）を

添加して2時間加熱還流させた。反応液を室温に戻した後、これにジピバロイルメタン368.5 g(2 mol)を添加し、すぐに反応液を加熱濃縮し、冷却後に析出した結晶を濾別して、白色粉末状のビス(ジピバロイルメタナト)ージイソプロトキシチタン150 gを得た(収率60%)。融点 120~130 °C、分解温度 300~340 °C。

【0052】生成物の同定は、<sup>1</sup>H-NMR、IR、質  
元素分析: C<sub>30</sub>H<sub>56</sub>O<sub>6</sub>Ti

(計算値) C: 64.22, H: 10.06; O: 17.15; Ti 8.540;

(実測値) C: 64.25, H: 10.07; O: 17.12; Ti 8.542。

【0053】質量スペクトルのデータから、本発明に係る有機チタン化合物は単量体として存在していることがわかる。この化合物について、アルゴン気流下、昇温速度10°C/minで熱重量(TG)および示差熱分析(DTA)を行った結果(TG-DTA図)を図2に示す。

【0054】(実施例2) 実施例1に記載したのと同様の方法により、但し、2-メチル-1-プロパノールの代わりに2,2-ジメチル-1-プロパノール176 g(2 mol)を使用して、白色粉末状のビス(ジピバロイルメタ

元素分析: C<sub>32</sub>H<sub>60</sub>O<sub>6</sub>Ti

(計算値) C: 65.1, H: 10.1; O: 16.2; Ti 7.97;

(実測値) C: 64.9, H: 10.4; O: 16.5; Ti 8.00。

【0056】アルゴン気流下、昇温速度10°C/minで、上記生成物の熱重量(TG)および示差熱分析(DTA)を行った結果(TG-DTA図)を図3に示す。昇華性のため、溶融時の吸熱ピークは実施例1の化合物に比べて小さくなる。

【0057】比較のために、アルコキシ基がイソブチル基ではなくイソプロピル基である従来の化合物、即ち、ビス(ジピバロイルメタナト)ージイソプロポキシチタンの同様なTG-DTA図を図4に示す。

【0058】図2、3(本発明の化合物)と図4(従来の化合物)との対比から、本発明に係るビス(ジピバロイルメタナト)ージイソプロトキシチタンおよびビス(ジピバロイルメタナト)ージ(2,2-ジメチル-1-プロポキシ)チタンは、従来のビス(ジピバロイルメタナト)ージイソプロポキシチタンに比べて、融点が低く、また熱分解がより急激に進行し、約280 °Cまでに完全に分解することがわかる。これに対し、従来の化合物では、熱分解がだらだら進行し、特に最後に進行が再び遅くなるため、350 °Cでも完全には熱分解していないことがわかる。

【0059】(実施例3) 実施例1で得られた本発明に係る有機チタン化合物[Ti(DPM)<sub>2</sub>(O-i-Bu)<sub>2</sub>]、実施例2で得られた本発明に係る有機チタン化合物[Ti(DPM)<sub>2</sub>(O-DMP)<sub>2</sub>]、または従来の対応するイソプロポキシ化合物[Ti(DPM)<sub>2</sub>(O-i-Pr)<sub>2</sub>]をTi原料として使用し、固体原料供給法と液体原料供給法により、TiO<sub>2</sub>薄膜の成膜実験を行った。使用した基板はSiO<sub>2</sub>基板であり、段差被覆性を評価するために、基板表面には縦横各1 μm、深さ1 μm

量スペクトル、元素分析により行った。

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>+THF) δ (ppm): 1.6[C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.8(CH<sub>3</sub>), 3.4(CH<sub>2</sub>), 4.2(CH), 5.8 (CH);

IR: 1730, 1725, 1259, 1300, 3100, 1330, 1590, 1600, 1030, 670, 900, 110, 1470;

質量スペクトル(m/z): 31, 161, 342, 490, 538, 561

ナト)ージ(2,2-ジメチル-1-プロポキシ)チタンを約60%の収率で得た。昇華性(180°C/2 Torr)、分解温度 310~350 °C。

【0055】生成物の同定は、<sup>1</sup>H-NMR、IR、質量スペクトル、元素分析により行った。

<sup>1</sup>H-NMR: (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>+THF) δ (ppm): 1.4[C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.75(CH<sub>3</sub>), 3.4(CH<sub>2</sub>), 5.8 (CH);

IR: 1730, 1725, 1259, 1300, 3100, 3150, 1330, 1590, 1600, 1030, 670, 110, 1470;

m(即ち、1 μm立方)の凹部が形成されていた。

【0060】成膜条件は次の通りであった:

[液体原料供給法]

溶媒: THF  
基板温度: 450 °C  
成膜時間: 5分~30分  
成膜圧力: 10 Torr  
溶液供給量: 0.1 cc/min  
原料濃度: 0.1~2.0 M  
反応ガス: 酸素ガス、1000 ccm  
原料気化温度: 120 °C  
キャリアガス: ヘリウム、500 ccm

[固体原料供給法]

基板温度: 450 °C  
成膜時間: 5分~30分  
成膜圧力: 10 Torr  
原料濃度: 0.1~2.0 M  
反応ガス: 酸素ガス、1000 ccm  
原料気化温度: 120 °C  
キャリアガス: ヘリウム、500 ccm

液体原料供給法では、原料の有機チタン化合物を表1のカッコ内の溶媒に溶解させて、0.1 M、1.0 M、および2.0 Mの3種類の濃度の原料溶液を調製した。この原料溶液を、上記のように流量を制御しながら、気化温度に加熱された気化室に送り、気化した蒸気を上記キャリアガスにより成膜室に搬送し、成膜室内の上記温度に加熱された基板表面にTiO<sub>2</sub>薄膜を形成した。

【0061】固体原料供給法では、原料の有機チタン化



合物を、気化室内でキャリアガスを流しながら上記の気化温度に加熱して気化させ、発生した蒸気をキャリアガスにより成膜室に搬送し、加熱された基板表面にTiO<sub>2</sub>薄膜を形成した。

【0062】成膜時間は5～30分の間で5分刻みで変更した。基板上に形成されたBST薄膜の膜厚を、断面SEM写真から測定した。また、濃度を0.05Mに低くした溶液を用いて、成膜厚みがほぼ20 nm になるように成膜

時間を短くして成膜したサンプルについて、断面SEM写真の1 μm立方の凹部の周囲（基板平面）と凹部の内部のTiO<sub>2</sub>薄膜の厚みを複数の地点で測定して平均値を求めることにより、凹部周囲の膜厚aと凹部内部の膜厚bを決定し、b/aの比として段差被覆性を測定した。測定結果を、表1に示す。

【0063】

【表1】

チタン原料：Ti(DPM) <sub>2</sub> (O-i-Bu) <sub>2</sub> （本発明品）								
原料供給法	溶液濃度 (M)	各成膜時間でのTiO <sub>2</sub> 膜厚 (nm)						段差被覆性 (b/a)
		5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	
固体	—	150	300	500	600	700	800	～0.9
液体	0.1	180	380	500	700	1000	1100	～0.9
	1.0	1500	2800	4500	5800	7200	8800	～0.8
	2.0	3000	6000	8500	12500	15000	17500	～0.9

チタン原料：Ti(DPM) <sub>2</sub> (O-DMP) <sub>2</sub> （本発明品）								
原料供給法	溶液濃度 (M)	各成膜時間でのTiO <sub>2</sub> 膜厚 (nm)						段差被覆性 (b/a)
		5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	
固体	—	135	250	400	550	680	800	～0.9
液体	0.1	150	300	480	650	730	900	～0.9
	1.0	1200	2800	3400	4500	6100	7100	～0.8
	2.0	2500	4800	7300	10100	12100	14800	～0.9

チタン原料：Ti(DPM) <sub>2</sub> (O-i-Pr) <sub>2</sub> （従来品）								
原料供給法	溶液濃度 (M)	各成膜時間でのTiO <sub>2</sub> 膜厚 (nm)						段差被覆性 (b/a)
		5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	
固体	—	30	40	20	25	10	5	～0.2
液体	0.1	50	100	70	60	20	10	～0.3
	1.0	20	30	10	5	5	3	～0.2
	2.0	5	15	38	20	8	1	～0.1

【0064】表1から、本発明にかかるビス（ジピバロイルメタナト）ージイソプロキシチタンまたはビス（ジピバロイルメタナト）ージ（2,2-ジメチルー1-プロポキシ）チタンをTi原料として使用したMOCVD法により、固体と液体のいずれの原料供給法でも、高い成膜速度で薄膜が形成されることがわかる。成膜速度は、固体供給法より液体供給法の方が高くなる。また、液体と固体のいずれの供給法でも、成膜厚みは成膜時間にほぼ正比例して増大している。さらに、液体供給法では、成膜厚みは溶液濃度にもほぼ正比例して増大している。従って、例えば、液体供給法で溶液濃度が2.0 Mと高いと、膜厚は固体供給法の約20倍またはそれ以上に達し、30分では10000 nm (10 μm) を大きく超える膜厚が得られた。

【0065】このように、膜厚が成膜時間や液体供給法の場合には溶液濃度にほぼ正比例するため、膜厚の制御は極めて容易である。また、段差被覆性も0.8以上と1に近い値になっており、基板に凹凸があってもほぼ均一な膜厚で被覆することができた。

【0066】なお、基板温度を600～650℃と高くして同様の成膜実験を行ったところ、膜厚は表1に比べて約10倍近く大きくなり、段差被覆性はいずれも0.8以上と表1と同レベルであった。即ち、低温から高温のいずれの温度でも優れた段差被覆性を得ることができた。

【0067】一方、従来のビス（ジピバロイルメタナト）ージイソプロキシチタンをTi原料として使用した場合には、本発明の化合物を使用した場合に比べて、どの成膜時間においても膜厚が非常に小さい上、膜厚が成



膜時間や溶液濃度（液体供給法の場合）に全く比例していない。具体的には、膜厚は成膜時間が10～15分で最高になり、それより成膜時間が長くなると、かえって膜厚は減少する。また、液体供給法の場合、本発明の化合物とは逆に、溶液濃度が高くなるほど、膜厚は小さくなる。

【0068】そのため、例えば、本発明の化合物を用いた場合には、溶液濃度2.0 Mで成膜時間30分では10000 nm以上という大きな膜厚が得られたのに対し、従来の化合物を用いると同じ条件で膜厚は僅か1 nmでしかない。さらに、段差被覆性も 0.1～0.3 と小さく、凹部内部には基板表面の 0.1～0.3 倍の厚みの膜しか形成されないことがわかる。

【0069】従来の化合物において膜厚が非常に小さい理由は、この化合物の気化温度が高い上、気化後の安定性が悪く（反応性が高く）、多量体化し易いため、十分に気化できないためではないかと考えられる。また、溶液濃度が高くなるほど、さらには成膜時間がある程度以上に長くなると膜厚が減少するのは、このような条件では分子が安定性が失われ、多量体化が進行するためではないかと推測される。一方、本発明のチタン化合物は、気化温度が低く、安定性に優れているので単量体として存在し、気化後の安定性も優れている上、すばやく気化

し、かつ溶解度が高いといった条件を全て備えていることから、成膜速度が高く、また膜厚が成膜時間と溶液濃度にほぼ比例して変化する。

【0070】なお、従来例の化合物として、ビス（ジピバロイルメタナト）－ジイソプロポキシチタンに代えて、*n*－ブトキシド対応化合物であるビス（ジピバロイルメタナト）－ジ－*n*－ブトキシチタンを使用した場合も、ほぼ表1の従来の化合物について示したのと同様の結果が得られる。

【0071】（実施例4）実施例1で得られた本発明に係る有機チタン化合物[Ti(DPM)<sub>2</sub>(O-*i*-Bu)<sub>2</sub>]、または実施例2で得られた本発明に係る有機チタン化合物[Ti(DPM)<sub>2</sub>(O-DMP)<sub>2</sub>]をTi供給源として用いた液体供給法により、溶媒をTHFから、2,5－ジメチルテトラヒドロフラン(2,5-DMeTHF)、2－メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)、またはジイソブチルエーテル(DIBE)に変更して、実施例3と同様の条件でTiO<sub>2</sub>の成膜実験を行った。試験結果(TiO<sub>2</sub>成膜厚みと段差被覆性)を、表2[チタン化合物がTi(DPM)<sub>2</sub>(O-*i*-Bu)<sub>2</sub>の場合]および表3[チタン化合物がTi(DPM)<sub>2</sub>(O-DMP)<sub>2</sub>の場合]にまとめて示す。

【0072】

【表2】

チタン原料：Ti(DPM)<sub>2</sub>(O-*i*-Bu)<sub>2</sub>（液体供給法）

溶 媒	溶液濃度(M)	各成膜時間でのTiO <sub>2</sub> 膜厚 (nm)						段差被覆性(b/a)
		5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	
2, 5-DMeTHF	0.1	200	400	510	680	980	1200	～0.9
	1.0	1800	3000	4400	5700	7300	9000	～0.9
	2.0	2900	5800	8800	12550	14900	18000	～0.9
2-MeTHF	0.1	150	400	510	700	990	1200	～0.9
	1.0	1510	3000	4800	6000	7300	9000	～0.9
	2.0	3200	6100	8300	12600	14900	18000	～0.9
DIBE	0.1	200	400	510	680	1190	1200	～0.9
	1.0	1800	3000	4800	6100	7300	9000	～0.9
	2.0	3200	6100	8800	12400	14900	18000	～0.9

2, 5-DMeTHF=2, 5-ジメチルテトラヒドロフラン、  
2-MeTHF = 2-メチルテトラヒドロフラン  
DIBE=ジイソブチルエーテル

【0073】

【表3】

チタン原料: Ti(DPM)<sub>2</sub>(O-DMP)<sub>2</sub>: (液体供給法)

溶 媒	溶液濃度 (M)	各成膜時間でのTiO <sub>2</sub> 膜厚 (nm)						段差被覆性 (b/a)
		5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	
2,5-DMeTHF	0.1	200	280	450	680	750	1000	~0.9
	1.0	1100	3000	3500	4800	6200	7000	~0.9
	2.0	2800	4900	7200	10250	12200	15000	~0.9
2-MeTHF	0.1	200	340	480	680	730	920	~0.9
	1.0	1120	2900	3500	4600	6000	7000	~0.9
	2.0	2510	4900	7200	10120	12200	15000	~0.9
DIBE	0.1	180	320	500	560	750	1010	~0.9
	1.0	1100	3000	3500	4600	6200	7200	~0.9
	2.0	2800	4900	7300	10110	12120	15000	~0.9

2,5-DMeTHF=2,5-ジメチルテトラヒドロフラン、  
 2-MeTHF = 2-メチルテトラヒドロフラン  
 DIBE=ジイソブチルエーテル

【0074】溶媒をTHF溶媒から別の溶媒に変更しても、表1に示すTHF溶媒の場合と同様に、本発明の有機チタン化合物を使用した液体供給法によるMOCVDにより、成膜時間および溶液濃度にはほぼ比例した膜厚でTiO<sub>2</sub>膜をすばやく成膜することができた。また、段差被覆性の値は0.9以上となり、THF溶媒を使用した場合より向上した。

【0075】なお、上で使用した溶媒のうち、2-メチルテトラヒドロフラン(2-Me-THF)に代えて、3-メチルテトラヒドロフランを使用しても、2-Me-THFの場合と実質的に同様の結果が得られることを確認した。

【0076】(実施例5) 実施例1で得られた本発明に係る有機チタン化合物[Ti(DPM)<sub>2</sub>(O-i-Bu)<sub>2</sub>]、または実施例2で得られた本発明に係る有機チタン化合物[Ti(DPM)<sub>2</sub>(O-DMP)<sub>2</sub>]をTi原料として、液体原料供給法によるBST膜の成膜実験を行った。BaおよびSr原料にはそれぞれBa(DPM)<sub>2</sub>およびSr(DPM)<sub>2</sub>を用いた。

【0077】これらの各金属原料をそれぞれ別々に指定の有機溶媒に溶解させて0.1~0.2M濃度の原料溶液を調製した。これらの原料溶液を、各原料化合物がBa:Sr:Ti原子比=0.5:0.5:1のモル比になるように流量を制御しながら混合室に送って混合した後、混合溶液を気化室で気化させ、気化した蒸気を成膜室に搬送して、表面にスパッタリングによりPt/Ti電極が形成されたSiO<sub>2</sub>基板(Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>基板、実施例3と同寸法の凹部を有する)の表面にBST薄膜を下記条件下で成膜した。

## 【0078】成膜条件

基板	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub>
基板温度	400 ~ 650 °C
成膜圧力	10 Torr
溶液供給量	0.05 cc/min
原料濃度	0.1M~0.2M
反応ガス	O <sub>2</sub> ガス、1000 ccm
原料の気化温度	200 ~ 250 °C
キャリアーガス	He 500 ccm
成膜時間	20分

基板温度または溶媒を変更して成膜実験を行い、形成された薄膜中の金属原子比(膜組成)を蛍光X線法で分析して求めた。測定結果をTi/(Ba+Sr)の原子比として、表4[チタン化合物がTi(DPM)<sub>2</sub>(O-i-Bu)<sub>2</sub>の場合]および表5[チタン化合物がTi(DPM)<sub>2</sub>(O-DMP)<sub>2</sub>の場合]にそれぞれ示す。各原料溶液の供給量は、Ba:Sr:Ti原子比=0.5:0.5:1となる割合であるので、目的とする膜の組成は、Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>であり、Ti/(Ba+Sr)原子比は理想的には1/1となるべきである。例えば、Ti/(Ba+Sr)原子比が0.1/0.3である場合、膜に炭素等の夾雑物が多量に混入したことを意味する。

【0079】比較のために、従来の[TiO(DPM)<sub>2</sub>]または[Ti(DPM)<sub>2</sub>(O-i-Pr)<sub>2</sub>]をTi原料として使用し、同様のBST成膜時間を行った場合の結果を表6に示す。

## 【0080】

【表4-1】

原料化合物: Ba(DPM), + Sr(DPM), + Ti(DPM), (O-i-Bu), (実施例)								
溶媒	基板温度 (℃)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (℃)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (℃)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
THF	400	1.2/1.1	DMP	400	1.0/1.1	DMM	400	1.0/1.1
	450	1.1/1.0		450	1.1/1.0		450	1.1/1.0
	500	1.1/1.0		500	1.0/1.0		500	1.2/1.2
	550	1.1/1.1		550	1.2/1.1		550	1.0/1.0
	600	1.0/1.1		600	1.1/1.2		600	1.1/1.0
	650	1.1/1.1		650	1.3/1.0		650	1.1/1.0
溶媒	基板温度 (℃)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (℃)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (℃)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
EtOH	400	1.0/1.1	EtOH	400	1.0/1.1	EtOH	400	1.0/1.1
	450	1.1/1.2		450	1.0/1.0		450	1.0/1.0
	500	1.0/1.1		500	1.1/1.2		500	1.1/1.2
	550	1.0/1.2		550	1.0/1.1		550	1.0/1.1
	600	1.0/1.0		600	1.1/1.1		600	1.1/1.1
	650	1.0/1.1		650	1.0/1.0		650	1.2/1.0
溶媒	基板温度 (℃)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (℃)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (℃)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
イソオクタン	400	1.0/1.1	酢酸 ブチル	400	1.0/1.1	酢酸ブチル	400	1.0/1.0
	450	1.0/1.2		450	1.1/1.1		450	1.0/1.0
	500	1.2/1.1		500	1.0/1.0		500	1.1/1.2
	550	1.0/1.2		550	1.1/1.0		550	1.1/1.0
	600	1.0/1.0		600	1.0/1.1		600	1.2/1.1
	650	1.0/1.1		650	1.0/1.1		650	1.1/1.0
溶媒	基板温度 (℃)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (℃)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (℃)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
オクタン	400	1.0/1.1	シロ ヘキサン	400	1.0/1.1	シロ ヘキサン	400	1.0/1.0
	450	1.0/1.0		450	1.1/1.1		450	1.0/0.9
	500	1.0/1.0		500	1.0/1.0		500	1.0/1.2
	550	1.2/1.1		550	1.0/1.0		550	1.1/1.0
	600	1.0/0.9		600	1.0/1.1		600	1.1/1.0
	650	1.1/1.0		650	1.0/1.0		650	0.9/1.0

THF=テトラヒドロフラン、DMP=ジメトキシプロパン、DMM=ジメトキシメタン

【0081】

【表4-2】

原料化合物: Ba(DPW) <sub>2</sub> + Sr(DPW) <sub>2</sub> + Ti(DPW) <sub>2</sub> (O-i-Bu) <sub>2</sub> (実施例)								
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
2MeTHF	400	1.0/1.1	2,5-DMeTHF	400	1.0/1.0	2MeTHF /2,5-DMeTHF 混合物 (1:1)	400	1.0/1.1
	450	1.0/1.0		450	1.0/1.0		450	1.1/1.0
	500	1.1/1.1		500	1.1/1.1		500	1.1/1.0
	550	1.0/1.1		550	1.0/1.0		550	1.1/1.1
	600	1.1/1.0		600	1.1/1.0		600	1.0/1.0
	650	1.0/1.0		650	1.0/1.0		650	1.1/1.0
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
酢酸 メチル	400	1.0/1.0	酢酸 エチル	400	1.0/1.1	酢酸 n-ブチル	400	1.0/1.1
	450	1.0/1.0		450	1.1/1.0		450	1.1/1.0
	500	1.1/1.0		500	1.0/1.0		500	1.0/1.1
	550	1.0/1.0		550	1.0/1.1		550	1.0/1.2
	600	1.1/1.1		600	1.1/1.2		600	1.0/1.0
	650	1.2/1.0		650	1.0/1.0		650	1.0/1.1
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
酢酸 n-ブチル	400	0.9/0.9	酢酸 ペンチル	400	1.0/1.1	酢酸 n-ヘキシル	400	1.0/1.0
	450	1.0/1.0		450	1.1/1.0		450	1.1/1.1
	500	1.0/1.0		500	1.1/1.2		500	1.0/1.0
	550	1.0/1.1		550	1.0/1.0		550	1.1/1.0
	600	1.1/1.1		600	1.1/1.0		600	1.0/1.1
	650	1.0/1.0		650	1.1/1.0		650	1.2/1.0
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)			
アセト 酢酸 メチル	400	1.0/1.0	アセト 酢酸 エチル	400	1.0/1.1			
	450	1.0/1.0		450	1.0/1.2			
	500	1.1/1.2		500	1.1/1.1			
	550	1.1/1.0		550	1.0/0.9			
	600	1.0/1.1		600	1.0/1.0			
	650	1.1/1.0		650	1.0/1.0			

2MeTHF = 2-メチルテトラヒドロフラン、2,5-DMeTHF = 2,5-ジメチルテトラヒドロフラン

【0082】

【表5-1】

原料化合物: Ba(DPM), + Sr(DPM), + Ti(DPM) <sub>2</sub> (O-DMP) <sub>2</sub> (実施例)								
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
THF	400	1.0/1.0	DMP	400	1.1/1.0	DMM	400	1.1/1.0
	450	1.1/1.1		450	1.0/1.1		450	1.0/1.1
	500	1.0/1.1		500	1.1/1.0		500	1.2/1.1
	550	1.2/1.0		550	1.0/1.0		550	1.1/1.0
	600	1.1/1.2		600	1.1/1.2		600	1.2/1.2
	650	1.0/1.0		650	1.1/1.0		650	1.2/1.2
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
エタノール	400	1.0/1.0	メタノール	400	1.0/1.0	ヘキサン	400	1.0/1.1
	450	1.1/1.1		450	0.9/0.9		450	1.0/1.0
	500	1.0/1.1		500	1.1/1.2		500	1.1/1.2
	550	1.0/1.2		550	0.9/1.0		550	1.0/1.1
	600	1.0/1.0		600	1.1/1.1		600	1.1/1.1
	650	1.0/1.1		650	1.1/1.0		650	1.2/1.0
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
イソオクタン	400	0.9/0.9	酢酸 ブチル	400	1.0/1.0	ジブチル エーテル	400	1.0/1.0
	450	1.0/1.2		450	1.1/1.1		450	1.0/1.0
	500	1.0/1.0		500	1.2/1.1		500	1.1/1.0
	550	1.0/1.0		550	1.0/1.1		550	1.2/1.1
	600	1.0/1.0		600	1.2/1.0		600	1.1/1.0
	650	0.9/0.8		650	1.1/1.1		650	1.0/1.0
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
メタノール	400	1.0/1.0	ジブチル エーテル	400	1.0/1.0	ジブチル エーテル	400	1.1/1.0
	450	1.0/1.1		450	1.1/1.1		450	1.0/1.0
	500	1.1/1.0		500	1.1/1.1		500	1.1/1.1
	550	1.0/1.1		550	1.0/1.0		550	1.2/1.1
	600	1.1/1.2		600	1.2/1.1		600	1.1/1.0
	650	1.0/1.0		650	1.1/1.0		650	1.0/1.0

THF=テトラヒドロフラン、DMP=ジメトキシプロパン、DMM=ジメトキシメタン

【0083】

【表5-2】

原料化合物: Ba(DPM) <sub>2</sub> + Sr(DPM) <sub>2</sub> + Ti(DPM) <sub>2</sub> (O-DMP) <sub>2</sub> (実施例)								
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
2MeTHF	400	1.0/1.0	2,5-DMeTHF	400	1.0/1.0	2MeTHF /2,5-DMeTHF 混合物 (1:1)	400	1.0/1.0
	450	1.0/1.0		450	1.0/1.1		450	1.0/1.0
	500	1.1/1.1		500	1.2/1.1		500	1.0/1.0
	550	1.0/1.1		550	1.1/1.0		550	1.1/1.0
	600	1.1/1.0		600	1.2/1.1		600	1.1/1.0
	650	1.1/1.0		650	1.1/1.2		650	1.0/1.0
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
酢酸 メチル	400	1.0/1.1	酢酸 エチル	400	1.1/1.0	酢酸 イソブチル	400	1.0/1.0
	450	1.0/1.0		450	1.0/1.0		450	1.1/1.0
	500	1.1/1.0		500	1.1/1.0		500	1.0/1.1
	550	1.0/1.1		550	1.0/1.0		550	1.0/1.1
	600	1.1/1.1		600	1.1/1.1		600	1.0/1.0
	650	1.2/1.0		650	1.1/1.0		650	1.0/1.1
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
酢酸 イソブチル	400	1.0/1.0	酢酸ベ ンチル	400	0.9/1.0	酢酸 イソヘキシル	400	1.0/0.9
	450	0.9/0.9		450	1.0/1.1		450	1.1/1.1
	500	1.1/1.1		500	1.1/1.1		500	1.2/1.1
	550	0.9/1.0		550	1.1/1.0		550	1.0/1.1
	600	1.1/1.1		600	1.2/1.0		600	1.1/1.0
	650	1.1/1.0		650	1.2/1.2		650	1.1/1.0
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
アセト 酢酸 メチル	400	1.0/0.9	アセト 酢酸 エチル	400	0.9/1.0			
	450	1.0/1.0		450	1.0/1.2			
	500	1.1/1.0		500	1.0/1.0			
	550	0.9/1.0		550	1.0/1.0			
	600	1.1/1.0		600	1.0/1.0			
	650	1.0/1.0		650	0.8/0.8			

2MeTHF=2-メチルテトラヒドロフラン、2,5-DMeTHF=2,5-ジメチルテトラヒドロフラン

【0084】

【表6】

原料化合物: Ba(DPM) <sub>2</sub> + Sr(DPM) <sub>2</sub> + TiO(DPM) <sub>2</sub> (比較例)								
溶 媒	基板温度 (℃)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶 媒	基板温度 (℃)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶 媒	基板温度 (℃)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
THF	400	<0.1/0.1	DMP	400	0.1/1.3	DMM	400	0.1/1.8
	450	<0.1/0.1		450	1.0/0.1		450	0.2/1.2
	500	1.0/0.2		500	0.3/1.5		500	0.1/1.6
	550	1.0/0.1		550	0.5/1.2		550	0.5/1.5
	600	1.0/0.1		600	0.1/1.8		600	0.1/0.9
	650	0.3/0.1		650	0.1/0.9		650	0.2/0.9

原料化合物: Ba(DPM) <sub>2</sub> + Sr(DPM) <sub>2</sub> + Ti(DPM) <sub>2</sub> (O-i-Pr) <sub>2</sub> (比較例)								
溶 媒	基板温度 (℃)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶 媒	基板温度 (℃)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶 媒	基板温度 (℃)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
THF	400	<0.1/<0.1	DMP	400	<0.1/<0.1	DMM	400	<0.1/<0.1
	450	<0.1/<0.1		450	<0.1/<0.1		450	<0.1/<0.1
	500	0.5/0.1		500	<0.1/<0.1		500	0.1/<0.1
	550	0.8/0.1		550	0.2/<0.1		550	0.3/<0.1
	600	0.8/0.1		600	0.1/<0.1		600	0.3/0.1
	650	0.5/0.2		650	0.2/<0.1		650	0.3/0.1

THF=テトラヒドロフラン、DMP=ジメトキシプロパン、DMM=ジメトキシメタン

【0085】表4、5からわかるように、本発明にかかる有機チタン化合物をTi原料として使用すると、基板温度が変化しても、望ましい原子比 (Ba/Sr=1/1、即ち、Ba: Sr: Ti=1: 1: 2) に近い組成比で各金属を

含有するBST薄膜を形成することができ、膜の組成制御性に優れていることが実証された。これは、本発明で用いるチタン錯体が、溶液中および気化後に安定で、SrやBa原料と反応しないため、どの原料も安定して気化

し、成膜室に供給されるためであると考えられる。また、段差被覆性の $b/a$ 値を実施例3と同様に測定したが、試験したどの温度およびどの溶媒でも0.8以上と1に近く、段差被覆性にも優れていた。

【0086】一方、表6に示すように、Ti原料が $[\text{TiO}(\text{DPM})_2]$ であると、膜組成が供給した原料中の原子比 $[(\text{Ba} + \text{Sr})/\text{Ti} = 1/1]$ から大きくずれたBST薄膜が形成され、膜の組成制御が困難であることがわかる。なお、この比較例における段差被覆性の $b/a$ 値はほぼ0.1~0.3の範囲であり、段差被覆性に劣っていた。また、成膜速度も著しく遅かった。

【0087】なお、本発明にかかる有機チタン化合物を用いて形成されたBST薄膜の微細組織を電子顕微鏡写真で観察した結果、いずれの溶媒を用いた場合でも、 $1\mu\text{m}$ スケールの写真では結晶粒は砂粒状にしか見えず、結晶粒の粒径は数十nm以下と微細で、しかも非常に均質であった。本発明に係る2種類の有機チタン化合物のそれぞれを使用したについて、そのような写真の1例を図5〔チタン化合物が $[\text{Ti}(\text{DPM})_2(\text{O}-i\text{-Bu})_2]$ の場合〕および図6〔チタン化合物が $[\text{Ti}(\text{DPM})_2(\text{O}-\text{DMP})_2]$ の場合〕に示す。

【0088】比較のために、チタン原料として $[\text{Ti}(\text{DPM})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2]$ および $[\text{TiO}(\text{DPM})_2]$ を用いて成膜したBST薄膜の同様な電子顕微鏡写真を、それぞれ図7(a)(スケール $3\mu\text{m}$ )および図7(b)(スケール $6\mu\text{m}$ )に示す。

す。チタン原料に $[\text{Ti}(\text{DPM})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2]$ を用いた図7(a)のBST薄膜は、図5、6に示す本発明のチタン化合物を使用したBST薄膜に比べて、結晶粒がはるかに粗大となり、また膜にクラックが認められた。チタン原料に $[\text{TiO}(\text{DPM})_2]$ を用いた図7(b)のBST薄膜は、さらにずっと粗大な結晶粒組織を持ち、やはりクラックが発生していた。このように結晶粒が粗大で、しかもクラックが発生した強誘電体薄膜では、その目的とする性能を十分に発揮できず、また膜の信頼性が著しく低下する。

【0089】(実施例6) BaおよびSr原料を、それぞれ $\text{Ba}(\text{DPM})_2 \cdot \text{TEG}$  および $\text{Sr}(\text{DPM})_2 \cdot \text{TEG}$  に変更した以外は、実施例5と同様にしてBST薄膜の成膜実験を行った。即ち、Ti原料としては、本発明に係る有機チタン化合物 $[\text{Ti}(\text{DPM})_2(\text{O}-i\text{-Bu})_2]$ 、実施例1] または $[\text{Ti}(\text{DPM})_2(\text{O}-\text{DMP})_2]$ 、実施例2] を使用した。その場合のBST膜組成比の分析結果を表7〔チタン化合物が $[\text{Ti}(\text{DPM})_2(\text{O}-i\text{-Bu})_2]$ の場合〕および表8〔チタン化合物が $[\text{Ti}(\text{DPM})_2(\text{O}-\text{DMP})_2]$ の場合〕にそれぞれ示す。に示す。比較のために、従来の $[\text{TiO}(\text{DPM})_2]$ または $[\text{Ti}(\text{DPM})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2]$ をTi原料として使用し、同様のBST成膜時間を行った場合の結果を表9に示す。

【0090】

【表7-1】



原料化合物: Ba(DPM) <sub>2</sub> ・TEG + Sr(DPM) <sub>2</sub> ・TEG + Ti(DPM) <sub>2</sub> (O-i-Bu) <sub>2</sub> (実施例)								
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
THF	400	1.1/1.0	DMP	400	1.0/1.0	DMM	400	1.1/1.0
	450	1.0/1.0		450	1.0/1.0		450	1.1/1.1
	500	1.1/1.2		500	1.1/1.1		500	1.1/1.2
	550	1.1/1.0		550	1.1/1.2		550	1.1/1.0
	600	1.1/1.2		600	1.0/1.1		600	1.0/1.1
	650	1.1/1.1		650	1.0/1.1		650	1.1/1.2
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
ヘキサン	400	1.0/1.1	ヘキサン	400	1.0/1.1	ヘキサン	400	1.1/1.1
	450	1.2/1.1		450	1.0/1.0		450	1.2/1.0
	500	1.2/1.1		500	1.1/1.0		500	1.1/1.1
	550	1.0/1.2		550	0.9/1.0		550	1.0/1.1
	600	1.0/1.0		600	0.8/1.0		600	1.1/1.0
	650	1.0/1.1		650	0.9/1.0		650	1.0/1.2
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
イソオクタン	400	1.0/1.1	酢酸 ブチル	400	1.0/1.0	イソオクタン	400	1.2/1.1
	450	1.0/1.1		450	1.1/1.1		450	1.0/1.2
	500	1.0/1.1		500	1.1/1.0		500	1.1/1.0
	550	1.0/1.2		550	1.0/1.1		550	1.0/1.1
	600	1.0/1.0		600	1.0/1.0		600	1.1/1.1
	650	1.0/1.1		650	1.1/1.1		650	1.0/1.0
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
オクタン	400	1.0/1.0	シクロ ヘキサン	400	1.0/1.0	シクロ ヘキサン	400	1.2/1.1
	450	1.0/1.0		450	1.1/1.1		450	1.0/1.0
	500	1.0/1.0		500	1.0/1.0		500	1.1/1.0
	550	1.1/1.1		550	1.0/1.1		550	1.0/1.1
	600	1.0/1.1		600	1.0/1.0		600	1.1/1.1
	650	1.0/1.0		650	1.0/1.0		650	1.0/1.0

THF=テトラヒドロフラン、DMP=ジメトキシプロパン、DMM=ジメトキシメタン

【0091】

【表7-2】

原料化合物: Ba(DPW) <sub>2</sub> ・TEG + Sr(DPW) <sub>2</sub> ・TEG + Ti(DPW) <sub>2</sub> (O-i-Bu) <sub>2</sub> (実施例)									
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒
2MeTHF	400	1.1/1.1	2,5- DMeTHF	400	1.0/1.0	2MeTHF /2,5- DMeTHF 混合物 (1:1)	400	1.0/1.0	
	450	1.2/1.0		450	0.9/1.0		450	1.0/1.0	
	500	1.1/1.1		500	1.1/1.2		500	1.1/1.2	
	550	1.0/1.1		550	0.9/1.0		550	1.1/1.0	
	600	1.0/1.0		600	1.0/1.1		600	1.1/1.1	
	650	1.0/1.2		650	1.1/1.1		650	1.1/1.1	
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒
酢酸 メチル	400	1.1/1.1	酢酸 エチル	400	1.0/1.0	酢酸 n-ブチル	400	1.0/1.0	
	450	1.2/1.0		450	1.0/1.0		450	1.2/1.1	
	500	1.1/1.1		500	1.1/1.0		500	1.2/1.1	
	550	1.0/1.1		550	1.1/1.2		550	1.0/1.1	
	600	1.1/1.0		600	1.0/1.1		600	1.0/1.0	
	650	1.0/1.0		650	1.0/1.1		650	1.0/1.0	
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒
酢酸 n-ブチル	400	1.0/1.1	酢酸ベ ンチル	400	1.1/1.0	酢酸 n-ペンチル	400	1.0/1.0	
	450	1.0/1.0		450	1.1/1.1		450	0.9/1.1	
	500	1.1/1.0		500	1.1/1.0		500	1.1/1.0	
	550	0.9/1.0		550	1.1/1.0		550	1.0/1.0	
	600	0.9/1.0		600	1.0/1.1		600	1.0/1.0	
	650	1.0/1.0		650	1.1/1.1		650	1.1/0.9	
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒
アセト 酢酸 メチル	400	1.0/1.1	アセト 酢酸 エチル	400	1.0/1.0		400	1.0/1.0	
	450	1.0/1.2		450	1.0/1.1		450	1.0/1.1	
	500	1.1/1.0		500	1.0/1.1		500	1.0/1.1	
	550	1.0/1.1		550	1.0/0.9		550	1.0/0.9	
	600	1.1/1.0		600	1.0/1.0		600	1.0/1.0	
	650	1.0/1.0		650	1.0/1.1		650	1.0/1.1	

2MeTHF = 2-メチルテトラヒドロフラン、2,5-DMeTHF = 2,5-ジメチルテトラヒドロフラン

【0092】

【表8-1】

原料化合物: Ba(DPM) <sub>2</sub> ・TEG + Sr(DPM) <sub>2</sub> ・TEG + Ti(DPM) <sub>2</sub> (O-DMP) <sub>2</sub> (実施例)								
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
THF	400	1.1/1.0	DMP	400	1.1/1.1	DMM	400	1.0/1.0
	450	1.0/1.1		450	1.0/1.0		450	1.1/1.0
	500	1.1/1.1		500	1.0/1.0		500	1.0/1.0
	550	1.2/1.1		550	1.1/1.2		550	1.1/1.1
	600	1.1/1.0		600	1.1/1.0		600	1.0/1.1
	650	1.0/1.1		650	1.1/1.1		650	1.2/1.0
エリッソ	400	1.0/1.0	ヘキサソ	400	1.0/1.1	ヘキサソ	400	1.1/1.1
	450	1.2/1.1		450	1.0/1.0		450	1.1/1.1
	500	1.2/1.1		500	1.1/1.1		500	1.1/1.1
	550	1.1/1.0		550	0.9/1.0		550	1.0/1.1
	600	1.0/1.0		600	0.9/0.9		600	1.0/0.9
	650	1.0/1.0		650	0.9/0.8		650	1.0/1.2
イソオクタン	400	1.0/1.1	酢酸 ブチル	400	1.0/1.1	酢酸 ブチル	400	1.1/1.1
	450	1.0/1.1		450	1.1/1.1		450	1.0/1.0
	500	1.0/1.0		500	1.0/1.0		500	1.1/1.1
	550	1.1/1.0		550	1.1/1.0		550	1.0/1.2
	600	1.0/1.0		600	1.0/1.0		600	1.1/1.2
	650	1.0/1.1		650	1.1/1.0		650	1.1/1.1
オクタン	400	1.0/1.1	シクロ ヘキサソ	400	1.0/1.1	シクロ ヘキサソ エーテル	400	1.1/1.1
	450	1.0/1.0		450	0.9/1.0		450	1.0/1.0
	500	1.0/1.0		500	1.0/1.0		500	1.0/1.1
	550	1.1/1.1		550	1.0/1.0		550	1.0/1.2
	600	1.1/1.0		600	1.0/1.0		600	1.1/1.1
	650	1.1/1.1		650	1.1/1.0		650	1.1/1.1

THF=テトラヒドロフラン、DMP=ジメトキシプロパン、DMM=ジメトキシメタン

【0093】

【表8-2】

原料化合物: Ba(DPM) <sub>2</sub> + Sr(DPM) <sub>2</sub> + Ti(DPM) <sub>2</sub> (O-DiPr) <sub>2</sub> (実施例)								
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
2MeTHF	400	1.1/1.1	2,5-DMeTHF	400	1.0/1.0	2MeTHF /2,5-DMeTHF 混合物 (1:1)	400	1.0/1.0
	450	1.1/1.0		450	1.0/0.9		450	1.0/1.1
	500	0.9/1.0		500	1.0/1.0		500	1.1/1.1
	550	1.0/1.1		550	1.1/1.0		550	1.2/1.0
	600	1.0/0.9		600	1.0/1.1		600	1.1/1.0
	650	1.0/1.2		650	1.0/1.0		650	1.0/1.1
酢酸 メチル	400	1.1/1.1	酢酸 エチル	400	1.1/1.0	酢酸 n-ブチル	400	1.0/1.0
	450	1.1/1.0		450	1.0/1.0		450	1.2/1.1
	500	1.1/1.1		500	1.0/1.0		500	1.2/1.1
	550	1.0/1.1		550	1.1/1.1		550	1.0/1.0
	600	1.0/0.9		600	1.1/1.0		600	1.0/1.0
	650	1.0/1.2		650	1.1/1.1		650	1.0/0.9
酢酸 n-ブチル	400	1.0/1.0	酢酸 n-ペンチル	400	0.9/1.0	酢酸 n-ヘキシル	400	1.0/1.1
	450	1.0/1.0		450	1.1/1.0		450	1.1/1.1
	500	1.1/1.1		500	0.9/1.0		500	1.0/1.0
	550	0.9/1.0		550	1.1/1.1		550	1.0/1.0
	600	0.9/0.9		600	1.0/1.1		600	1.0/1.0
	650	0.9/0.8		650	1.1/1.0		650	1.1/1.0
アセト 酢酸 メチル	400	1.1/1.0	アセト 酢酸 エチル	400	1.0/0.9			
	450	1.0/1.0		450	1.0/1.1			
	500	1.1/1.1		500	1.1/1.0			
	550	1.0/1.2		550	1.1/1.0			
	600	1.0/1.1		600	1.0/1.0			
	650	1.1/1.1		650	1.0/0.9			

2MeTHF = 2-メチルテトラヒドロフラン、2,5-DMeTHF = 2,5-ジメチルテトラヒドロフラン

【0094】

【表9】

原料化合物: Ba(DPM) <sub>2</sub> ・TEG + Sr(DPM) <sub>2</sub> ・TEG + Ti(DPM) <sub>2</sub> (O-i-Pr) <sub>2</sub> (比較例)								
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
THF	400	1.2/<0.1	DMP	400	0.1/1.3	DMM	400	0.1/1.5
	450	1.5/0.1		450	0.1/1.0		450	0.1/1.2
	500	1.0/0.3		500	0.2/1.2		500	0.2/1.0
	550	1.4/<0.1		550	0.1/1.0		550	0.4/1.0
	600	1.3/<0.1		600	0.3/1.8		600	0.1/1.5
	650	1.0/<0.1		650	0.4/1.5		650	0.2/1.8

原料化合物: Ba(DPM) <sub>2</sub> ・TEG + Sr(DPM) <sub>2</sub> ・TEG + Ti(DPM) <sub>2</sub> (O-i-Pr) <sub>2</sub> (比較例)								
溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)	溶媒	基板温度 (°C)	膜組成比 Ti/(Ba+Sr)
THF	400	1.8/0.1	DMP	400	0.1/1.8	DMM	400	1.2/0.1
	450	1.0/<0.1		450	0.1/1.6		450	1.0/0.3
	500	0.7/<0.1		500	0.3/1.2		500	0.9/0.1
	550	0.8/<0.1		550	0.9/0.1		550	1.2/0.5
	600	0.9/<0.1		600	0.3/1.5		600	1.6/0.4
	650	0.6/0.1		650	0.2/1.6		650	1.8/0.2

THF = テトラヒドロフラン、DMP = ジメトキシプロパン、DMM = ジメトキシメタン

【0095】表7～9からわかるように、BaおよびSr原料を変更しても、成膜結果は実施例5と同様の傾向を示した。即ち、本発明に係る[Ti(DPM)<sub>2</sub>(O-i-Bu)<sub>2</sub>]または[Ti(DPM)<sub>2</sub>(O-DMP)<sub>2</sub>]をTi原料として使用すると、膜組成比が供給原料中の組成比に近いBST薄膜が形成さ

れ、膜の組成制御性に優れていた。なお、段差被覆性および膜厚は、実施例5とほぼ同様であった。一方、Ti原料が従来のチタン錯体であると、膜組成の変動が大きく、その制御が困難となった。

50 【0096】

【発明の効果】本発明に係る新規チタン錯体は、気化温度が低く、溶液状態および気化状態で安定で、280℃までにすばやく分解するので、MOCVD法に誘電体薄膜の製造においてチタン原料として使用するのに好適である。本発明に係るチタン錯体を使用すると、成膜時間および溶液中の原料濃度（液体原料供給法の場合）にほぼ正比例した厚みの誘電体薄膜を形成することができるので、膜厚を容易かつ正確に制御することができる上、成膜速度が従来より著しく大きくなる。また、低温から高温にわたる非常に広い基板温度で、膜組成の制御が容易で段差被覆性に優れた誘電体薄膜を形成することができる。従って、本発明は、MOCVD法により形成されるBSTその他の誘電体薄膜の性能向上と効率的な薄膜形成の両方に寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】段差被覆性の評価方法を示す説明図である。

【図2】本発明に係るビス（ジピバロイルメタナト）ージイソプロポキシチタンのTG-DTA図である。

【図3】本発明に係るビス（ジピバロイルメタナト）ージ（2,2-ジメチルー1-プロポキシ）チタンのTG-DTA図である。

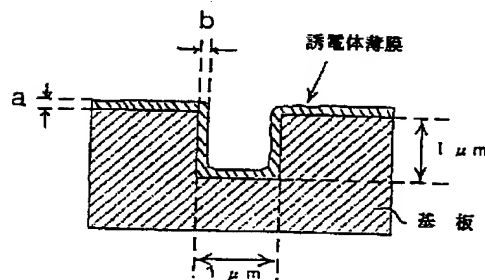
【図4】従来のビス（ジピバロイルメタナト）ージイソプロポキシチタンのTG-DTA図である。

【図5】本発明に係るビス（ジピバロイルメタナト）ージイソプロポキシチタンをチタン原料として成膜されたBST薄膜の微細組織を示す電子顕微鏡写真である。

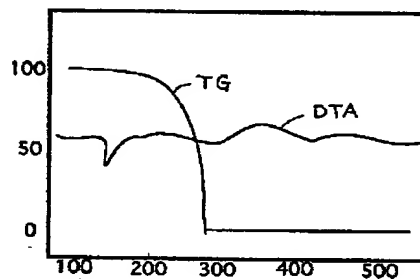
【図6】本発明に係るビス（ジピバロイルメタナト）ージ（2,2-ジメチルー1-プロポキシ）チタンをチタン原料として成膜されたBST薄膜の微細組織を示す電子顕微鏡写真である。

【図7】従来の有機チタン化合物をチタン原料として成膜されたBST薄膜の微細組織を示す電子顕微鏡写真であり、図7(a)はチタン化合物が[Ti(DPM)<sub>2</sub>(O-i-Pr)<sub>2</sub>]の場合、図7(b)はチタン化合物が[TiO(DPM)<sub>2</sub>]の場合である。

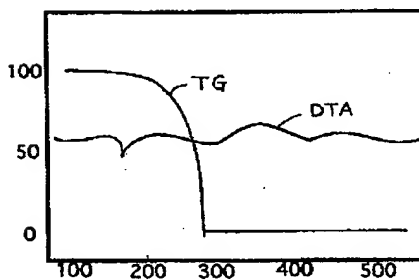
【図1】



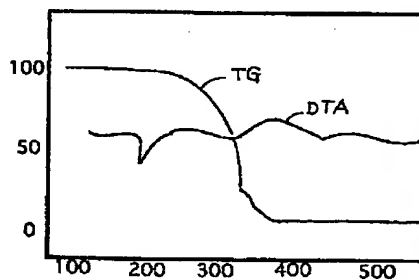
【図2】



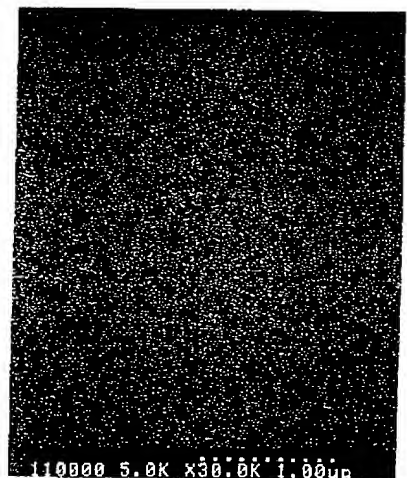
【図3】



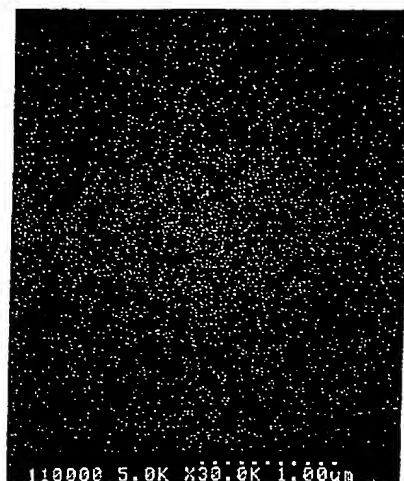
【図4】



【図5】

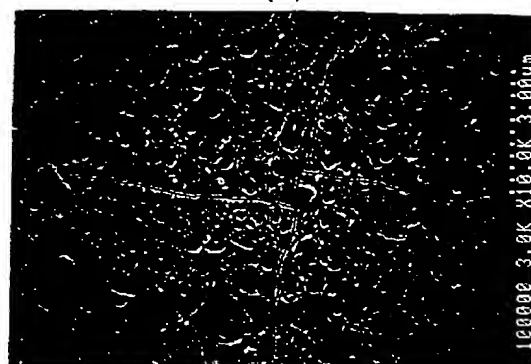


【図6】

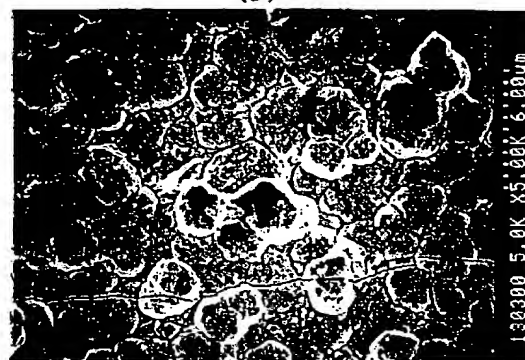


【図7】

(a)



(b)



【手続補正書】

【提出日】平成10年3月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

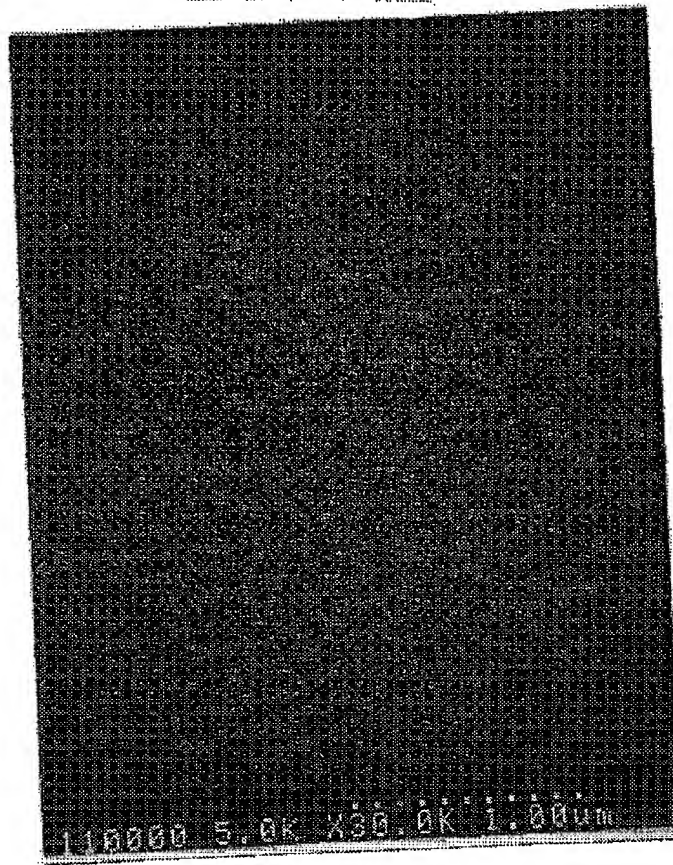
【補正対象項目名】図5

【補正方法】変更

【補正内容】

【図5】

図面代用写真



【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図6

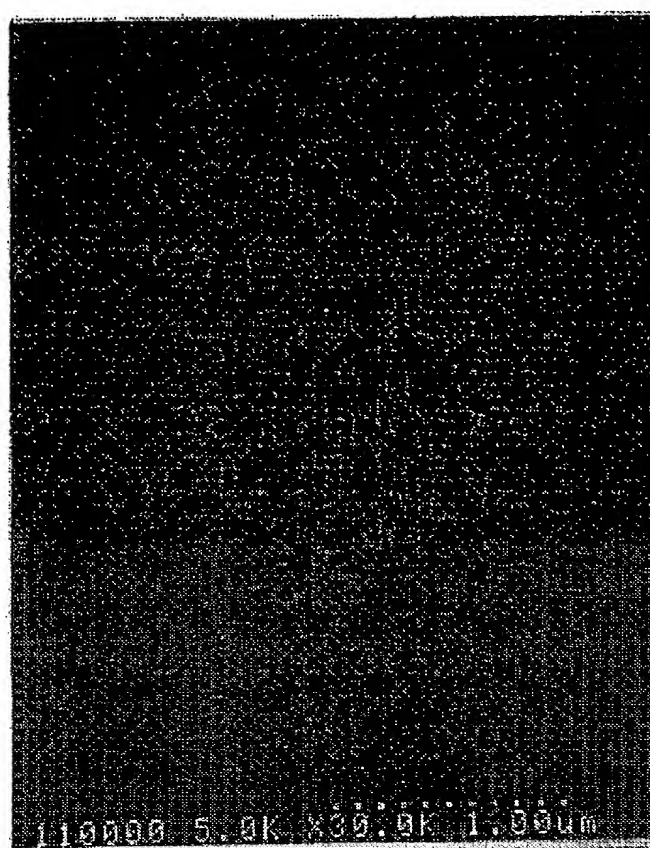
【補正方法】変更

【補正内容】

【図6】



図面代用写真



【手続補正3】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図7

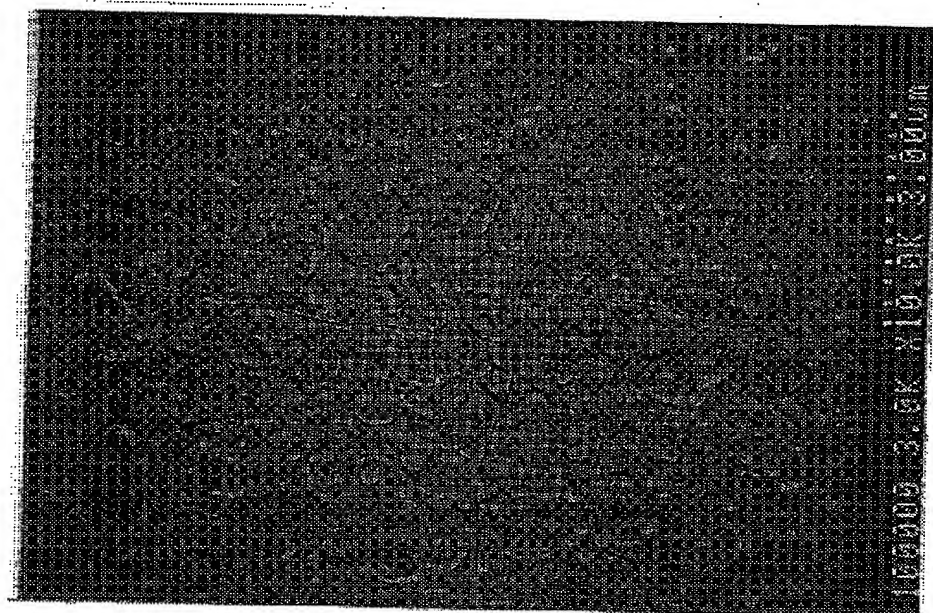
【補正方法】変更

【補正内容】

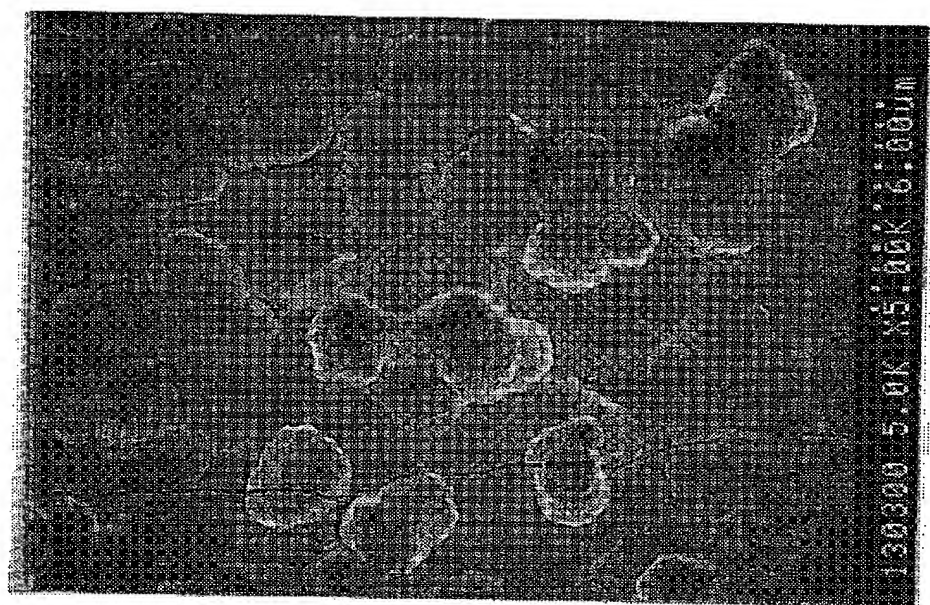
【図7】

図面代用写真

(a)



(b)



---

フロントページの続き

(72)発明者 小木 勝実

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-286494

(43)Date of publication of application : 19.10.1999

(51)Int.Cl.

C07F 7/28

C23C 16/40

H01B 3/00

H01B 3/12

(21)Application number : 10-059581

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 11.03.1998

(72)Inventor : SAI ATSUSHI  
TACHIBANA TAJI  
UCHIDA HIROTO  
OGI KATSUMI

(30)Priority

Priority number : 10 27241  
10 27243Priority date : 09.02.1998  
09.02.1998

Priority country : JP

JP

## (54) NEW ORGANIC TITANIUM COMPOUND SUITABLE FOR MOCVD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound having high solubility in an organic solvent, capable of being stably vaporized at a low temperature, providing a stable vaporized state, excellent in covering properties of a stepped portion within a wide range of temperatures from a low temperature to a high temperature, capable of allowing a dielectric thin film having a readily controlled composition to be formed at a large film-forming rate, and useful as a raw material for a metal organic chemical vapor deposition(MOCVD) method.

SOLUTION: This new compound is the one of the formula;  $Ti(DPM)_2(OR)_2$  (DPM is dipivaloylmethane; R is isobutyl or neopentyl), e.g. bis(dipivaloylmethanato)-diisobutoxytitanium. The compound of the formula is obtained, for example, by dissolving (A) tetraisopropoxytitanium in a solvent, adding (B) an alcohol of the formula; ROH (e.g. 2-methyl-1-propanol), preferably in an amount of 2 molar times as much as that of the component A, to the obtained solution, heating the obtained reaction liquid at a temperature near to or higher than the boiling point of the alcohol corresponding to the alkoxy group of the component A, returning the reaction liquid to a room temperature, and further adding (C) dipivaloylmethane, preferably in an amount of 2 times as much as that of the component A to the cooled reaction liquid.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**